

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-276329
(43)Date of publication of application : 30.09.2003

(51)Int.CI. B41M 5/26

(21)Application number : 2002-078648 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 20.03.2002 (72)Inventor : KAWABUCHI TATSUO
NAGAO TOSHIHIKO

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal recording material which does not have a significant surface gloss and is excellent in handleability and transportability.

SOLUTION: This thermal recording material includes a transparent support and a thermal recording layer provided on the transparent support, and is characterized in that a back layer containing a water-soluble polymer is provided on the surface of the transparent support remote from the thermal recording layer and the surface of the back layer has a visible light total reflection index of not more than 70% and has a coefficient of the static friction of 0.20 to 1.0 and a coefficient of the dynamic friction of 0.10 to 0.50.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2003-276329

(P 2003-276329 A)

(43)公開日 平成15年9月30日(2003.9.30)

(51) Int. Cl. 7

B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

テマコード (参考)

H 2H026

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全21頁)

(21)出願番号 特願2002-78648(P 2002-78648)

(22)出願日 平成14年3月20日(2002.3.20)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 川渕 達雄

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72)発明者 長尾 俊彦

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

F ターム(参考) 2H026 BB01 BB41 BB46 BB48 DD32

DD48 DD58 FF17

(54)【発明の名称】感熱記録材料

(57)【要約】

【課題】 表面光沢が少なく、取り扱い性および搬送性に優れる感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 透明支持体上に感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記透明支持体の前記感熱記録層を有する側とは反対側の面上に、水溶性高分子を含有するバック層を有し、該バック層表面の可視光全反射率が70%以下、並びに、前記バック層表面の静摩擦係数が0.20~1.0および動摩擦係数が0.10~0.50であることを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に感熱記録層を有する感熱記録材料であつて、前記透明支持体の前記感熱記録層を有する側とは反対側の面上に、水溶性高分子を含有するバック層を有し、該バック層表面の可視光全反射率が70%以下、並びに、前記バック層表面の静摩擦係数が0.20~1.0および動摩擦係数が0.10~0.50であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 前記バック層は、50%体積平均粒子径が異なる複数の粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 前記バック層は、互いに50%体積平均粒子径が異なる第1の粒子と第2の粒子とを含有することを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 前記第1の粒子(x)と前記第2の粒子(y)との質量比(x:y)は、10:1~1:10であることを特徴とする請求項3に記載の感熱記録材料。

【請求項5】 前記バック層は、複数の層で構成されることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項6】 前記バック層は、前記透明支持体側から順に第1の層および第2の層の二層で構成されることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項7】 前記第1の粒子の50%体積平均粒子径は2μm以上であり、かつ、前記第2の粒子の50%体積平均粒子径は2μm以下であることを特徴とする請求項3~6に記載の感熱記録材料。

【請求項8】 前記第2の粒子は前記第2の層に含まれ、かつ、前記第1の粒子は前記第1の層および/または第2の層に含まれることを特徴とする請求項7に記載の感熱記録材料。

【請求項9】 前記粒子は、有機高分子または無機顔料であることを特徴とする請求項2~8のいずれかに記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感熱記録材料に関し、特に、医療用記録媒体等に適した高画質の感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録方法は、(1)現像が不要である、(2)支持体が紙の場合、材質が一般紙に近い、(3)取扱いが容易である、(4)発色濃度が高い、(5)記録装置が簡便で信頼性が高く、安価である、(6)記録時の騒音が無い、(7)メンテナンスが不要である、等の利点があることから近年様々な分野で発達しており、例えば、ファクシミリやプリンター等の分野、POS等のラベル分野等に用途が拡大している。

【0003】 上記感熱記録に用いる感熱記録材料として 50

は、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾ化合物とカプラーとの反応を利用したもの、等が従来から広く知られている。

【0004】 また、画像等をオーバーヘッドプロジェクターにより投影したり、画像等をライトテーブル上で直接観察したりする等のために、透明な支持体に感熱記録層が設けられ、サーマルヘッドで直接記録することが可能な感熱記録材料の開発が望まれていた。特に透明な感熱記録材料は、医療用診断画像を作製するためのものとして注目されている。

【0005】 近年では、超音波スキャナー、CTスキャナー、レントゲン等の医療用機器の電子化に伴い、これらのデジタル画像を直接記録できる透明な感熱記録材料が開発されてきている。この場合、医師等の診断においては、一般に、感熱記録材料に記録された画像に背後から蛍光灯などの光をあてるシャーカステン用い、画像を傷つけないように支持体側から観察する。

【0006】 しかし、透明な支持体に感熱記録層を設けた従来の感熱記録材料に記録した画像をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、透明支持体の感熱記録層を有する側とは反対側の面(以下、「観察面」という場合がある。)の平滑度が高すぎるため光沢の強い画像となり視認性が低下し、さらに目が疲れやすいといった問題がある。また、感熱記録材料表面の平滑度が高すぎると、感熱記録材料を重ねたときなどに滑りやすく、崩れやすいなど取り扱い性が低い。一方、感熱記録材料の表面の平滑度が低すぎると、記録装置内等での感熱記録材料表面の滑り性を確保するのが難しく、感熱記録材料の搬送性が低下したり、感熱記録材料を重ねたときに表面と裏面とで接着してしまうため、取り扱い性が低下してしまう。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述のごとき問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、表面光沢が少なく、取り扱い性および搬送性に優れる感熱記録材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記課題は、以下の感熱記録材料を提供することにより解決される。

40 <1> 透明支持体上に感熱記録層を有する感熱記録材料であつて、前記透明支持体の前記感熱記録層を有する側とは反対側の面上に、水溶性高分子を含有するバック層を有し、該バック層表面の可視光全反射率が70%以下、並びに、前記バック層表面の静摩擦係数が0.20~1.0および動摩擦係数が0.10~0.50であることを特徴とする感熱記録材料である。

<2> 前記バック層は、50%体積平均粒子径が異なる複数の粒子を含有することを特徴とする上記<1>の感熱記録材料である。

<3> 前記バック層は、互いに50%体

積平均粒子径が異なる第1の粒子と第2の粒子とを含有することを特徴とする上記<1>の感熱記録材料である。

【0011】<4> 前記第1の粒子(x)と前記第2の粒子(y)との質量比(x:y)は、10:1~1:10であることを特徴とする上記<3>の感熱記録材料である。

【0012】<5> 前記バック層は、複数の層で構成されることを特徴とする上記<1>~<4>の感熱記録材料である。

【0013】<6> 前記バック層は、前記透明支持体側から順に第1の層および第2の層の二層で構成されることを特徴とする上記<1>~<4>の感熱記録材料である。

【0014】<7> 前記第1の粒子の50%体積平均粒子径は2μm以上であり、かつ、前記第2の粒子の50%体積平均粒子径は2μm以下であることを特徴とする上記<3>~<6>の感熱記録材料である。

【0015】<8> 前記第2の粒子は前記第2の層に含まれ、かつ、前記第1の粒子は前記第1の層および/または第2の層に含まれることを特徴とする上記<7>の感熱記録材料である。

【0016】<9> 前記粒子は、有機高分子または無機顔料であることを特徴とする上記<2>~<8>の感熱記録材料である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。本発明の感熱記録材料は、透明支持体上に感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記透明支持体の前記感熱記録層を有する側とは反対側の面(観察面)上に、水溶性高分子を含有するバック層を有し、該バック層表面の可視光全反射率が70%以下、並びに、前記バック層表面の静摩擦係数が0.20~1.0および動摩擦係数が0.10~0.50であることを特徴とする。本発明の感熱記録材料は観察面側に設けられるバック層表面の可視光全反射率が70%以下であるため、光沢が少ない。これにより、視認性に優れ、観察時に目に与える負担を低減することができる。また、本発明の感熱記録材料はバック層表面の静摩擦係数および動摩擦係数が上記範囲内にあるため、取り扱い性の向上と搬送性の向上との両立を図ることができる。

【0018】《感熱記録材料》本発明の感熱記録材料は、透明支持体を挟んで少なくとも感熱記録層とバック層とを有し、さらに必要に応じてその他の層を有する。

【0019】<バック層>本発明におけるバック層について説明する。上記バック層は上記透明支持体の観察面側に設けられる。本発明におけるバック層は、少なくとも水溶性高分子を含有し、必要に応じて、粒子やその他の成分を含んで構成される。本発明において、上記バック層表面の可視光全反射率は70%以下である。ここで

「可視光全反射率」とは、バック層表面に対して可視光を照射したときの反射光量/入射光量をいい、入射角および反射角を60°に設定して求められる数値である。上記反射率が70%を越えると、光沢が強く、視認性が低下し、目への負担も増大する。上記反射率としては、50%以下が好ましく、30%以下がさらに好ましい。上記反射率は、デジタル高度計(スガ試験機(株)製、デジタル変角光度計)を用いて好適に測定することができる。

10 【0020】また、本発明において、上記バック層表面の静摩擦係数は、0.20~1.0であり、動摩擦係数は0.10~0.50である。上記静摩擦係数が0.20未満または上記動摩擦係数が0.10未満であると、感熱記録材料を重ねる場合などに滑りやすくなり、崩れやすいなど取り扱い性が低下してしまう。また、上記静摩擦係数が1.0を越えると、または上記動摩擦係数が0.50を越えると記録装置内等での感熱記録材料の滑りが悪くなり、感熱記録材料の搬送性が低下してしまう。上記静摩擦係数としては、0.20~0.70が好ましく、0.30~0.50がさらに好ましい。また、上記動摩擦係数としては0.15~0.35が好ましく、0.20~0.30がさらに好ましい。

【0021】上記静摩擦係数および動摩擦係数はJIS-P8147(1994)に準拠する水平方法によって測定することができる。該測定は、各試験片の感熱記録層面とバック層面とが接触するようにし、試験片の縦横は両面同じ向きでの組合せで行う。また、試験片の移動速度は24.5cm/minであり、試験回数は3回とする。具体的には、23°C・相対湿度60%で、24時間調湿したサンプルを6.3cm×6.3cmの大きさに裁断し、試験片の表裏を組合せ、加重50gをかけ移動速度24.5cm/minで移動させ、測定装置(HEIDON社製 Peeling/Slipping/Scratching TESTER HEIDON-14)で値を求める。

【0022】(層構成) また、本発明におけるバック層は、平均粒子径が2μm以上の粒子を含有する場合、2層以上の複数の層から構成されるのが好ましい。バック層の層厚としては、1~10μmが好ましく、2~5μmがさらに好ましい。バック層の層厚が上記範囲内にあると、平均粒子径が異なる複数の粒子によるバック層表面の摩擦係数の調整がしやすいため好ましい。尚、バック層が複数層から構成される場合には、バック層全体の厚みが上記層厚の範囲内にあることが好ましい。

【0023】(粒子) 本発明の感熱記録材料は、バック層表面の可視光全反射率、並びに、静摩擦係数および動摩擦係数の各値を上記範囲内にするためには、バック層に50%体積平均粒子径(以下単に「平均粒子径」という場合がある。)の異なる粒子を複数若しくは2種用いるのが好ましい。これは、バック層表面に露出する粒子の数や露出面積等が上記可視光全反射率、静摩擦係数お

より動摩擦係数に影響を与えることから、粒子の添加量、平均粒子径、質量比、含有される層等を適宜選定することで上記可視光全反射率、静摩擦係数および動摩擦係数を調整することができるためである。尚、上記平均粒子径は、レーザー回折法で測定した50%体積平均粒子径（例えば、レーザー回折粒度分布測定装置LA700（（株）堀場製作所製）により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒子径）を意味する。

【0024】上記粒子の平均粒子径としては、0.3～10μmが好ましく、0.5～7μmがさらに好ましい。また、上記粒子を複数用いる場合、中でも2種用いる場合には特に、少なくとも1種の粒子の平均粒子径が2.0μm以上であり、少なくとも1種の粒子の平均粒子径が2.0μm以下であることが好ましい。上記粒子は、互いに1μm以上異なるのが好ましく、3μm以上異なるのがさらに好ましい。上記粒子が3μm以上異なると可視光全反射率および摩擦係数の微調整が可能であるため好ましい。上記粒子の平均粒子径を調整することによって、また、バック層が複数の層から構成される場合には粒子を導入する層を選択することによって、バック層表面の可視光全反射率、静摩擦係数および動摩擦係数が本発明における範囲内になるように制御することができる。また、バック層が複数層から構成される場合には、上記平均粒子径の異なる粒子のうち、平均粒子径の小さい粒子がバック層の最外層に含まれることが好ましい。

【0025】上記本発明に用いる粒子としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られる澱粉等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート樹脂、塩化ビニルまたは酢酸ビニル等の共重合体樹脂、ポリオレフィン等の有機高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、スマクタイト粘土、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機顔料の微粒子等が好ましい。これら粒子は、感熱記録材料の透明性を良好なものとする観点から、屈折率が1.45～1.75の微粒子状物質であることが好ましい。

【0026】本発明におけるバック層全体における上記粒子の総含有量は0.5～10質量%が好ましく、1.0～5.0質量%がさらに好ましい。上記含有量が上記範囲内にあると搬送性が良好になるようにバック層表面の各摩擦係数を調整することが可能であるため好ましい。

【0027】（バインダー）本発明におけるバック層は、バインダーとして水溶性高分子を有する。上記バック層が複数層で構成される場合には、いずれかの層に水溶性高分子が含まれていればよく、他の層は水溶性高分子以外の他のバインダーのみを用いてもよいし、水溶性

高分子と他のバインダーとを併用してもよい。上記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン類、酢酸ビニルーアクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、アセチル変性ポリビニルアルコール等ポリビニルアルコール類、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、アラビアゴム、カゼイン、スチレンーマレイン酸共重合体加水分解物、スチレンーマレイン酸共重合物ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられ、中でも、ゼラチン類や、珪素変性ポリビニルアルコール、アセチル変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類が好ましい。特に、バック層が複数の層で構成される場合、上記粒子を含有する層のバインダーとしては、塗布後の乾燥時の風ムラを防止する観点からゼラチン類が好ましい。

【0028】また、上述の通り本発明におけるバック層20は本発明の効果を損なわない範囲で、上記水溶性高分子と他のバインダーとを併用してもよい。上記他のバインダーとしては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマー等を挙げることができる。

【0029】上記バック層中のバインダーの塗布量としては、1.0～5.0g/m²が好ましく、2.0～3.6g/m²がさらに好ましい。上記塗布量を上記の範囲内にすることによって粒子径の異なる複数の粒子が塗布表面に露出する割合を容易に調整することができる。

【0030】（他の成分）本発明におけるバック層は、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で硬膜剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、各種染料、防腐剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。上記硬膜剤は、ゼラチン等の水溶性高分子と作用させて塗布膜を硬化し、バック層に耐水性を付与するために添加される。該硬膜剤は、バック層が複数層から構成される場合には、いずれか1層に含まれてもよいし、2以上の層に含まれてもよい。上記硬膜剤の具体例としては、T. H. James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FORTH EDITION"の77～87頁に記載されており、特にビニルスルホン系化合物が好ましい。

【0031】上記紫外線吸収剤は画像耐光性の向上のために添加され、本発明の効果を損なわない範囲で公知の紫外線吸収剤から任意のものを選定して用いることができ、例えば、後述の感熱記録層の説明において例示する紫外線吸収剤を用いてもよい。上記帯電防止剤としては、フッ素系界面活性剤を用いるのが好ましい。該フッ

素系界面活性剤としては、パーカルオロオクタンスルホン酸カリウム、N-プロピル-N-オキシエチレンパーカルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、N-プロピル-N-オキシエチレンパーカルオロオクタンスルホンアミドブチルスルホン酸ナトリウム、トリメチル(プロピレンアミノスルホニルバーフルオロオクタン)アンモニウムクロリドが好ましい。また、バック層が複数の層から構成される場合、上記帯電防止剤は、その効果を十分に発揮させるために最上層に含有させるのが好ましい。

【0032】また、感熱記録材料の色相改良の観点から、バック層に各種染料を用いてもよい。上記染料としては、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6等を用いることができる。

【0033】上記防腐剤は、塗布液や塗布後の感熱記録材料の劣化防止のために添加される。上記防腐剤は、本発明の効果を損なわない範囲で公知のものから適宜選定して用いることができる。

【0034】(2層構造) 本発明を、バック層が二層で構成され、互いに平均粒子径が異なる二種の粒子を用いる場合を例に説明する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。以下、2層で構成されるバック層のうち、支持体に近い層から、第1の層(下層)および第2の層(上層)と称し、平均粒子径が異なる二種の粒子のうち平均粒子径が大きい粒子を第1の粒子(大粒子)、小さい粒子を第2の粒子(小粒子)と称する。

【0035】上記の構成の場合、第1の層(下層)の層厚は、大粒子の沈みこみによる摩擦係数の調整の観点から、1~10μmが好ましく、2~7μmがさらに好ましい。また、第2の層(上層)の層厚は、光沢度を調整する観点から、0.2~5μmが好ましく、0.5~3μmがさらに好ましい。第1の粒子(大粒子)の平均粒子径は、摩擦係数調整の観点から、2μm以上であることが好ましく、3μm以上であることがさらに好ましい。また、第2の粒子(小粒子)の平均粒子径は光沢度調整の観点から、2μm以下であることが好ましく、1μm以下であることがさらに好ましい。

【0036】バック層全体に含まれる第1の粒子(x)と第2の粒子(y)との質量比(x:y)は、10:1~1:10が好ましく、3:1~1:3がさらに好ましい。

【0037】また、第2の粒子(小粒子)は、最外層となる第2の層(上層)に含めるのが好ましい。この場合、第1の粒子(大粒子)は、第1の層(下層)に含めてもよいし、第2の層に含めてよい。この場合、第2の層(上層)に含まれる第1の粒子(大粒子)と第2の粒子(小粒子)との質量比が、3:1~1:3であることが好ましく、2:1~1:2であることがさらに好ましい。.

【0038】2層で構成されるバック層は、第1および第2の層用塗布液をそれぞれ調製し、支持体上に、例えば公知の塗布方法によって塗布等して形成することができる。この場合、第1および第2の層用塗布液を、同時に塗布してもよいし、第1の層(下層)用塗布液を塗布・乾燥した後に、第1の層(下層)上に第2の層(上層)用塗布液を塗布・乾燥してバック層を形成してもよい。これは、バック層が複数の層で形成される場合も同様である。

10 【0039】上記公知の塗布方法としては、例えば、エアナイフコーティー、ロールコーティー、ブレードコーティー、カーテンコーティー等を用いた塗布方法が挙げられる。

【0040】また、バック層用塗布液には、必要に応じて、増粘剤、塗布助剤、pH調整剤、防腐剤等を添加してもよい。上記増粘剤は、塗布液の粘度を調整して塗布を円滑に行う目的で添加され、本発明の効果を損なわない範囲で公知のものを適宜選定して用いることができる。

20 【0041】上記塗布助剤としては、フッ素系界面活性剤を用いるのが好ましい。該フッ素系界面活性剤としては、パーカルオロオクタンスルホン酸カリウム、N-プロピル-N-オキシエチレンパーカルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、N-プロピル-N-オキシエチレンパーカルオロオクタンスルホンアミドブチルスルホン酸ナトリウム、トリメチル(プロピレンアミノスルホニルバーフルオロオクタン)アンモニウムクロリドが好ましい。また、バック層が複数の層から構成される場合、その効果を十分に発揮させるために塗布助剤を最上層に含有させるのが好ましい。

【0042】上記pH調整剤は塗布液の安定性を保つために添加される。該pH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウムが挙げられる。また、塗布液の劣化防止のために防腐剤を添加してもよい。

【0043】<感熱記録層>上記感熱記録層は、少なくとも発色成分を含有してなり、さらに必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0044】(発色成分) 上記感熱記録層は、未処理時には優れた透明性を有し、加熱により呈色する性質を有するものであれば、いかなる組成のものでも使用することができる。このような感熱記録層としては、実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを含有する、いわゆる二成分型感熱記録層が挙げられるが、発色成分Aまたは発色成分Bは、マイクロカプセルに内包されることが好ましい。この二成分型感熱記録層を構成する二成分の組合せとしては、下記(a)~(m)のようなものが挙げられる。

【0045】(a) 電子供与性染料前駆体と、電子受容性化合物との組合せ。

(b) 光分解性ジアゾ化合物と、カプラーとの組合せ。

(c) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。

(d) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪族塩と、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。

(e) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀等との塩等の有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ土類金属硫化物との組合せ、または、上記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

(f) 硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の(重)金属硫酸塩と、Na-テトラチオネート、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

(g) ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(h) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(i) ベラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(j) カプロン酸鉛、ベラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

(k) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩と、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(l) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成する物。

(m) ホルマザン化合物と還元剤および/または金属塩との組合せ。

【0046】これらの中でも、本発明の感熱記録材料においては、(a)電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、(b)光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せ、または(c)有機金属塩と還元剤との組合せを用いることが好ましく、特に上記(a)または(b)の組合せであることがより好ましい。

【0047】また、本発明の感熱記録材料は、(拡散透過率/全光透過率)×100(%)から算出されるヘイズ値を下げるよう感熱記録層を構成することにより、透明性に優れた画像を得ることができる。このヘイズ値は材料の透明性を表す指標で、一般には、ヘイズメーターを使用して全光透過量、拡散透過光量、平行透過光量から算出される。本発明において、上記ヘイズ値を下げる方法としては、例えば、感熱記録層に含まれる上記発

10 色成分A、Bの両成分の50%体積平均粒子径を1.0 μm 以下、好ましくは、0.6 μm 以下とし、かつバインダーを感熱記録層の全固形分の30~60質量%の範囲で含有させる方法、上記発色成分A、Bのいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を塗布乾燥後に実質的に連続層を構成するような、例えば、乳化物のようなものとして使用する方法等が挙げられる。また、感熱記録層に使用する成分の屈折率をなるべく一定の値に近づける方法も有効である。

10 【0048】次に、上記感熱記録層に好ましく使用される、上記組成の組合せ(a)、(b)、(c)について、以下に詳細に説明する。まず、(a)電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せについて説明する。本発明において好ましく使用される電子供与性染料前駆体は、実質的に無色のものであれば特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは、酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであり、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロビラン、エステル、アミド等の部分骨格を有しており、電子受容性化合物と接触した場合に、これらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物であることが好ましい。

20 【0049】上記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロビラン系化合物、フルオレン系化合物、ピリジン系化合物、ピラジン系化合物等が挙げられる。

20 【0050】上記フタリド類の具体例としては、米国再発行特許明細書第23,024号、米国特許明細書第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号、同第3,509,174号等に記載された化合物が挙げられる。上記フルオラン類の具体例としては、米国特許明細書第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号等に記載された化合物が挙げられる。上記スピロビラン類の具体例としては、米国特許明細書第3,971,808号等に記載された化合物が挙げられる。上記ピリジン系およびピラジン系化合物類としては、米国特許明細書第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号等に記載された化合物が挙げられる。上記フルオレン系化合物の具体例としては、特願昭61-240989号公報等に記載された化合物が挙げられる。これらの中でも、特に、黒発色の2-アリールアミノ-3-[H、ハロゲン、アルキルまたはアルコキシ-6-置換アミノフルオラン]が好ま

しく挙げられる。

【0051】具体的には、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアニリノフルオラン、2-アニリノ-3-ベンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トルイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N- α -エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N- α -エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N- α -プロポキシプロピルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0052】上記電子供与性染料前駆体と作用する電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が挙げられ、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されている化合物が挙げられる。具体的には、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス

(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニルクミル)ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニルクミル)ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類;

【0053】3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルサリチル酸、3- α - α -ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β -p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体;

【0054】または、その多価金属塩(特に、亜鉛、アルミニウムが好ましい)；p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエルテル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 β -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類；p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシジフェニルスルфон等のフェノール類が挙げられる。中でも、良好な発色特性を得る観点からビスフェノール類が特に好ましい。また、上記の電子受容性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】次に、(b)光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せについて説明する。上記光分解性ジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分であるカプラーとカップリング反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長域の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が存在しても発色能力を持たなくなる光分解性のジアゾ化合物である。この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカプラーとが反応して生成するジアゾ色素により決定される。従って、ジアゾ化合物、或いは、カプラーの化学構造を変えることにより、容易に発色色相を変えることができ、その組み合わせ次第で、任意の発色色相を得ることができる。

【0056】本発明において好ましく使用される光分解性ジアゾ化合物としては、芳香族系ジアゾ化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物等が挙げられる。上記芳香族ジアゾニウム塩としては、以下の一般式で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、上記芳香族ジアゾニウム塩は、光定着性に優れ、定着後の着色ステインの発生の少なく、発色部の安定なものが好ましく用いられる。

$A_r - N_1^+ X^-$

上記式中、 A_r は置換基を有する、或いは無置換の芳香族炭化水素環基を表し、 N_1^+ はジアゾニウム基を、 X^- は酸アニオンを表す。

【0057】上記ジアゾスルフォネート化合物としては、近年多数のものが知られており、各々のジアソニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。

【0058】上記ジアゾアミノ化合物としては、ジアゾ基を、ジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニックアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせることにより得ることができ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。これらのジアゾ化合物の詳細については、例えば、特開平2-136286号公報等に詳細に記載されている。

【0059】一方、上述のジアゾ化合物とカップリング反応するカプラーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アリドの他、レゾルシンをはじめ、特開昭62-146678号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0060】上記感熱記録層において、ジアゾ化合物とカプラーとの組合せによるものを用いる場合、これらのカップリング反応は塩基性雰囲気下で行うことによりその反応をより促進させることができる観点から、増感剤として、塩基性物質を添加してもよい。上記塩基性物質としては、水不溶性または難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が挙げられ、例えば、無機または有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素またはそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類またはピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例としては、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されたものが挙げられる。

【0061】次に、(c) 有機金属塩と還元剤との組合せについて説明する。上記有機金属塩としては、具体的には、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキン酸銀またはベヘン酸銀等の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩；ベンゾトリアゾール銀塩、ベンズイミダゾール銀塩、カルバゾール銀塩またはフタラジノン銀塩等のイミノ基を有する有機化合物の銀塩；s-アルキルチオグリコレート等の硫黄含有化合物の銀塩；安息香酸銀、フタル酸銀等の芳香族カルボン酸の銀塩；エタンスルホン酸銀等のスルホン酸の銀塩；o-トルエンスルフィン酸銀等のスルフィン酸の銀塩；フェニルリン酸銀等のリン酸の銀塩；バルビツール酸銀、サッカリン酸銀、サリチルアスドキシムの銀塩またはこれらの任意の混合物が挙げられる。これらの内、長鎖脂肪族カルボン酸銀塩が好ましく、中でもベヘン酸銀がより好ましい。また、ベヘン酸をベヘン酸銀と共に使用し

てもよい。

【0062】上記還元剤としては、特開昭53-1020号公報第227頁左下欄第14行目～第229頁右上欄第11行目の記載に基づいて適宜使用することができる。中でも、モノ、ビス、トリスまたはテトラキスフェノール類、モノまたはビスナフトール類、ジまたはポリヒドロキシナフタレン類、ジまたはポリヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシモノエーテル類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン類、ピラゾロン類、還元性糖類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシリジン類、レダクトン類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドロジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等を使用することが好ましい。上記のうち、ポリフェノール類、スルホンアミドフェノール類またはナフトール類等の芳香族有機還元剤が特に好ましい。

【0063】感熱記録材料の充分な透明性を確保するためには、上記感熱記録層に (a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、または (b) 光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せを用いることが好ましい。また、本発明では、上記発色成分Aと発色成分Bのいずれか一方を、マイクロカプセル化して使用することが好ましく、上記電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化して使用することがより好ましい。

【0064】(マイクロカプセル) 以下に、マイクロカプセルの製造方法について詳述する。マイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法等があり、いずれの方法も採用することができる。上記の通り、本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化することが好ましく、特に、カプセルの芯となる電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物を疎水性の有機溶媒に溶解または分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相中に混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

【0065】上記高分子物質を形成するリアクタントは、油滴内部および/または油滴外部に添加される。上記高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。

【0066】例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナー

ト、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレボリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、2以上のアミノ基を有するプレボリマー、ビペラジン若しくはその誘導体またはポリオール等と、を上記水相中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0067】また、例えば、ポリウレアとポリアミドとからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドとからなる複合壁は、例えば、ポリイソシアナートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、酸クロライド若しくはポリアミン、ポリオール）を水溶性高分子水溶液（水相）またはカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより調製することができる。このポリウレアとポリアミドとからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0068】上記ポリイソシアナート化合物としては、3官能以上のイソシアナート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアナート化合物を併用してもよい。具体的には、キシレンジイソシアナートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートおよびその水添物、イソホロンジイソシアナート等のジイソシアナートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ピューレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアナートのホルマリン縮合物等が挙げられる。特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0069】上記ポリイソシアナートは、マイクロカプセルの平均粒子径が0.3~1.2μmで、カプセル壁の厚みが0.01~0.3μmとなるように添加されることが好ましい。分散粒子径は0.2~1.0μm程度が一般的である。

【0070】ポリイソシアナートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして水相中および/または油相中に添加するポリオールまたは/およびポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。上記反応において、反応温度を高く保ち、

あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。ポリイソシアナート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編「ポリウレタンハンドブック」日刊工業新聞社（1987））。

【0071】また、上記マイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の荷電調節剤、あるいは、その他任意の添加物質を加えることができる。こ

れらの添加剤は壁形成時または任意の時点でのカプセルの壁に含有させることができる。また、必要に応じてカプセル壁表面の帶電性を調節するために、ビニルモノマー等のモノマーをグラフト重合させてもよい。

【0072】さらに、マイクロカプセル壁をより低温な状況下でも物質透過性に優れ、発色性に富む壁質とするため、壁材として用いるポリマーに適合した可塑剤を用いることが好ましい。該可塑剤は、その融点が50℃以上のものが好ましく、さらに該融点が120℃以下のものがより好ましい。このうち、常温下で固体状のものを好適に選択して用いることができる。例えば、壁材がポリウレア、ポリウレタンからなる場合、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリールアミド化合物等が好適に用いられる。

【0073】上記の油相の調製に際し、電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときに用いられる疎水性有機溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、エステル類を使用することが乳化分散物の乳化安定性の観点から特に好ましい。

【0074】上記エステル類としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクリジル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸クレジルフェニル等のリン酸エステル類；フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル；テトラヒドロフタル酸ジオクチル；安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸

ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル；アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル等のアビエチン酸エステル；アジピン酸ジオクチル；コハク酸イソデシル；アゼライン酸ジオクチル；シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジベンチル等のシュウ酸エステル；マロン酸ジエチル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル；クエン酸トリブチル；ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル等のソルビン酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル；ギ酸モノエステルおよびジエステル、酪酸モノエステルおよびジエステル、ラウリン酸モノエステルおよびジエステル、パルミチン酸モノエステルおよびジエステル、ステアリン酸モノエステルおよびジエステル、オレイン酸モノエステルおよびジエステル等のエチレングリコールエステル類；トリアセチン；炭酸ジエチル；炭酸ジフェニル；炭酸エチレン；炭酸プロピレン；ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリベンチル等のホウ酸エステル等が挙げられる。

【0075】これらの中でも、特にリン酸トリクレジルを単独または混合して用いた場合、乳化物の安定性が最も良好となり好ましい。上記のオイル同士または他のオイルとの併用による使用も可能である。

【0076】カプセル化しようとする電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物の上記疎水性有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。このような低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が好ましく挙げられる。

【0077】上記電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物を感熱記録材料の感熱記録層に用いる場合、該電子供与性染料前駆体の含有量は、0.1～5.0 g/m² が好ましく、1.0～4.0 g/m² がより好ましい。また、光分解性ジアゾ化合物の含有量は、0.02～5.0 g/m² が好ましく、発色濃度の点から0.10～4.0 g/m² がより好ましい。

【0078】上記電子供与性染料前駆体の含有量が0.1～5.0 g/m² の範囲にあると、充分な発色濃度が得られ、また、両者の含有量が5.0 g/m² 以内であると、充分な発色濃度が保持され、かつ、感熱記録層の透明性を保持することができる。

【0079】一方、用いる水相には保護コロイドとして水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに上記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、上記水溶性高分子は、分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、さらに均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。上記界面活性剤と

しては、周知の乳化用界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1～5%が好ましく、0.5～2%がより好ましい。

【0080】水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

【0081】乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイドおよび界面活性剤を含有する水相とを、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30～70℃に加温することが好ましい。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行うことが好ましい。

【0082】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のマイクロカプセルを得ることができる。

【0083】（乳化分散物）電子供与性染料前駆体、または光分解性ジアゾ化合物を芯物質としてカプセル化した場合には、用いる電子受容性化合物、またはカプラーは、例えば、水溶性高分子および有機塩基、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等の手段により固体分散して用いることができるが、予め水に難溶性または不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および/または水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。さらに、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することもできる。好ましい乳化分散粒子径は1 μm以下である。

【0084】この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でもエステル類を使用することが、乳化分散液の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、または他のオイルとの

併用も可能である。

【0085】上記の保護コロイドとして含有される水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができ、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその変成物、ポリアクリル酸アミドまたはその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が特に好ましい。

【0086】また、油相の水相に対する混合比（油相質量／水相質量）は、0.02～0.6が好ましく、0.1～0.4がより好ましい。該混合比が0.02～0.6の範囲内であると、適度の粘度に保持でき、製造適性に優れ、塗布液安定性に優れる。

【0087】本発明の感熱記録材料において電子受容性化合物を用いる場合、該電子受容性化合物は、上記電子供与性染料前駆体1質量部に対して、0.5～30質量部が好ましく、1.0～10質量部がより好ましい。また、本発明の感熱記録材料においてカプラーを用いる場合、該カプラーは、上記ジアゾ化合物1質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。

【0088】（感熱記録層用塗布液）感熱記録層用塗布液は、例えば、上記のように調製したマイクロカプセル液と乳化分散物とを混合することにより、調製することができる。ここで、上記マイクロカプセル液の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子、並びに上記乳化分散物の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子は、上記感熱記録層におけるバインダーとして機能する。また、これら保護コロイドとは別にバインダーを添加、混合して、感熱記録層用塗布液を調製してもよい。上記添加されるバインダーとしては、水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。また、これらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を添加する

こともできる。

【0089】上記感熱記録層用塗布液を支持体上に塗布する際、水系または有機溶剤系の塗布液に用いる公知の塗布手段が用いられるが、この場合、感熱記録層用塗布液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するため、本発明の感熱記録材料においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレンまたはその共重合体、ポリエステルまたはその共重合体、ポリエチレンまたはその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート系樹脂またはその共重合体、メタアクリレート系樹脂またはその共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を使用することができる。

【0090】（その他の成分）以下に、感熱記録層に用いることのできるその他の成分について述べる。上記その他の成分としては、特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、公知の熱可融性物質、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0091】上記熱可融性物質は、熱応答性の向上を図る目的で感熱記録層に含有させることができる。上記熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、脂肪族アミド、ウレイド等が挙げられる。これらの例は、特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号の各公報等に記載されている。

【0092】上記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号の各公報、米国特許2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号の各明細書等に記載されている。

【0093】上記酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭59-155090号、同60-107383号、同60-107384

号、同61-137770号、同61-139481号、同61-160287号の各公報等に記載されている。

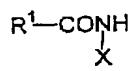
【0094】上記その他の成分の塗布量としては、0.05~1.0g/m²程度が好ましく、0.1~0.4g/m²がより好ましい。なお、上記その他の成分は、上記マイクロカプセル内に添加してもよいし、上記マイクロカプセル外に添加してもよい。

【0095】上記感熱記録層は、サーマルヘッドの僅かな熱伝導の差異等から生ずる濃度ムラ等を抑え高画質な画像を得るために、飽和透過濃度(D_{r....})を得るのに必要なエネルギー量幅、即ち、ダイナミックレンジが広い感熱記録層であることが好ましい。本発明の感熱記録材料は上記のような感熱記録層を有し、90~150mJ/mm²の範囲の熱エネルギー量で、透過濃度D_r3.0を得ることができる特性を有する感熱記録層であることが好ましい。

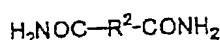
【0096】上記感熱記録層は、塗布、乾燥後の乾燥塗布量が1~25g/m²になるように塗布されること、および該層の厚みが1~25μmになるように塗布されることは好ましい。感熱記録層は、2層以上積層して用いることも可能である。この場合、全感熱記録層の塗布、乾燥後の乾燥塗布量が1~25g/m²が好ましい。

【0097】<保護層>保護層は、感熱記録層上に、または、上記その他の層として中間層を感熱記録層上に設ける場合には、中間層上に形成される。保護層には、各種添加剤たとえば、スティッキング防止剤、離型剤、潤滑剤、すべり剤、表面光沢調整剤、マット剤、等を挙げることができる。上記スティッキング防止剤は、感熱記録の際にサーマルヘッドが感熱記録材料に融着(スティッキング)したり、サーマルヘッドに記録カスが付着したり、異音が発生することを防止する等のために添加するものであり、各種の顔料が挙げられる。

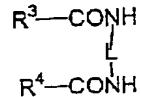
【0098】保護層に用いることのできる顔料としては、その平均粒子径、詳しくは、レーザー回折法で測定した50%体積平均粒子径(レーザー回折粒度分布測定装置LA700(株)堀場製作所製)により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒子径)が、0.10~5.00μmであることが好ましく、特に、サーマルヘッドにより記録する際のヘッドと感熱記録材料との間におけるスティッキングや異音等の



構造式(1)



構造式(2)



構造式(3)

【0103】構造式(1)、(2)および(3)中、XはH、またはCH₂OHを表し、R¹、R²、R³、R⁴は

発生を防止する観点から、上記50%体積平均粒子径が0.20~0.50μmの範囲にあることがより好ましい。この50%体積平均粒子径が0.10~5.00μmの範囲にあると、サーマルヘッドに対する摩耗の低減効果が大きく、サーマルヘッドと保護層中のバインダーとの間の溶着を防止する効果が大きく、その結果、印画時にサーマルヘッドと感熱記録材料の保護層とが接着する、いわゆるスティッキングを効果的に防止することができる。

10 【0099】上記保護層中に含有される顔料としては、特に限定されるものではなく、公知の有機、無機の顔料を挙げることができるが、特に、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、酸化亜鉛等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂等の有機顔料が好ましい。中でも、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカがより好ましい。これらの顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また、上記顔料を、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、および高級アルコールからなる群より選択される少なくとも一種により表面被覆してもよい。上記高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等が挙げられる。

20 【0100】これらの顔料は、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、部分ケン化または完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、各種界面活性剤等の分散助剤、好ましくは、部分ケン化または完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体アンモニウム塩の共存下で、ディソルバー、サンドミル、ボールミル等の既知の分散機で、上述した平均粒子径にまで分散して使用されることが好ましい。即ち、顔料の50%体積平均粒子径が0.10~5.00μmの範囲の粒径になるまで分散してから使用されることが好ましい。

30 【0101】また、上記の離型剤、潤滑剤およびすべり剤としては、高級脂肪酸(炭素数8~24)、またはこの金属塩の他、以下の構造式(1)~(3)で示されるアミド化合物が挙げられる。上記離型剤等としては、たとえば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アミド等が好ましく用いられる。

40 【0102】

【化1】

炭素数8~24の飽和または不飽和のアルキル基で分岐してもよく、ヒドロキシ化しても良い。R¹とR²とは同

一でも異なっていても良い。しは下記の構造式(4)で表される。

【0104】

【化2】



構造式(4)

【0105】構造式(4)中、 $n+m=0 \sim 8$ である。これらのうち、特に構造式(1)、構造式(3)で表される化合物が好ましく、 R' 、 R' および R' は炭素数が12～20の飽和または不飽和のアルキル基が好ましい。アルキル基は、分岐してもよく、構造中にヒドロキシ基を有していても良い。 $n+m$ は、 $n=0$ の場合、0～4、特に2が好ましく、 $n=1$ の場合、0～2が好ましい。

【0106】上記離型剤、潤滑剤またはすべり剤は、固体の場合、1) ポリビニルアルコール等の水溶性高分子や各種界面活性剤等の分散剤の共存下、ホモジナイザー、ディゾルバー、サンドミル等の既知の分散機で水分酸物の形で用いられるか、2) 溶剤に溶かした後、水溶性高分子や各種界面活性剤等の分散剤の共存下、ホモジナイザー、ディゾルバー、コロイドミル等の既知の乳化装置で乳化物の形で用いられる。離型剤、潤滑剤またはすべり剤が、液体の場合、上記のような乳化物の形で用いられ、乳化物の好ましい平均粒子径は0.1～5.0 μm で、0.1～2 μm がさらに好ましい。ここでいう平均粒子径は、ホリバ製作所 レーザー回折粒度分布測定装置 L A 700 で透過率75%±1%で測定した50%平均粒子径をさす。

【0107】上記離型剤、潤滑剤またはすべり剤が疎水性有機材料の場合には、これらを有機溶媒に溶解させたものを乳化して用いることが好ましい。離型剤等を乳化物として用いる場合、保護層には、水不溶性の粒子は、これらを含む液滴粒子として存在することになる。

【0108】上記表面光沢調整剤およびマット剤としては、でんぶん粒子、ポリメチルメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粒子、無機顔料等が用いられる。これらは、上記スティッキング防止に使用の顔料と同様に分散物として用いられる。

【0109】(バインダー) 上記保護層には透明性を良好なものとする観点から、上記バインダーとして、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。

【0110】(その他の成分) 上記保護層には、公知の硬膜剤等が含有されていてもよい。また、上記感熱記録層上、または上記中間層上に均一に保護層を形成させるために、保護層形成用塗布液に界面活性剤を添加することが好ましい。該界面活性剤としては、スルホ琥珀酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等があり、具

体的には、ジー(2-エチルヘキシル)スルホ琥珀酸、ジー(n-ヘキシル)スルホ琥珀酸等のナトリウム塩またはアンモニウム塩等が挙げられる。

【0111】さらに、上記保護層中には感熱記録材料の帶電防止の目的で界面活性剤、金属酸化物微粒子、無機電解質、高分子電解質等を添加してもよい。

【0112】上記保護層は、単層構造であってもよいし、2層以上の積層構造であってもよい。上記保護層の乾燥塗布量は0.2～7 g/m²が好ましく、1～4 g/m²がより好ましい。

【0113】<その他の層>本発明の感熱記録材料は、上記支持体上に、その他の層として、中間層、下塗り層、紫外線フィルター層、光反射防止層等を設けることができる。

【0114】(中間層) 上記中間層は、上記感熱記録層上に形成されることが好ましい。上記、中間層は、層成分の混合防止や画像保存性に対して有害なガス(酸素等)の遮断のために設けられる。使用するバインダーは特に制限なく、系に応じて、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等を用いることができる。また、塗布適正付与のため、種々の界面活性剤を添加してもよい。さらにガスバリヤー性を高めるために雲母等の無機微粒子を上記バインダーに対して2～2質量%、さらに好ましくは5～10質量%添加してもよい。

【0115】(下塗り層) 本発明の感熱記録材料においては、支持体から感熱記録層が剥がれることを防止する目的で、マイクロカプセルなどを含有する感熱記録層や光反射防止層を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることが望ましい。下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができる。下塗り層の上に感熱記録層を形成する際感熱記録層用塗液に含まれる水により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化があるので、グルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類およびほう酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが望ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の質量に応じて0.20質量%～3.0質量%の範囲で、希望する硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。下塗り層の膜厚は0.05～0.5 μm 程度にすることが望ましい。

【0116】上記下塗り層上に感熱記録層を塗布する際、感熱記録層用塗布液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化があるので、下塗り層にはグルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類およびホウ酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが好ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の質量に応じて0.2～3.0質量%の範囲で、所望の硬化

度に合わせて適宜、添加することができる。

【0117】(光遮断層(紫外線フィルター層))本発明の感熱記録材料においては、画像の光による褪色および地肌カブリ防止のために光遮断層を設けてもよい。光遮断層は、結合剤中に紫外線吸収剤を均一に分散させたものであり、この均一に分散した紫外線吸収剤が有効に紫外光を吸収することにより、紫外光によって、地肌が変色したり、画像部が変色または褪色することを防止する。光遮断層の作製方法および用いる化合物等については、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤の他、特開平4-197778号等に記載されているものが利用できる。

【0118】<支持体>本発明の感熱記録材料では、透明な感熱記録材料を得るために、透明支持体を用いることが好ましい。透明支持体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等の合成高分子フィルムが挙げられ、これらを単独で、或いは貼り合わせて使用することができる。上記合成高分子フィルムの厚みは、25~250μmが好ましく、50~200μmがより好ましい。

【0119】また、上記の合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよい。高分子フィルムを着色する方法としては、樹脂フィルムを成形する前に樹脂に染料を混練してフィルムを成形する方法、染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製し、これを無色透明な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えば、グラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0120】特に、本発明の透明な感熱記録材料をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、透明な非画像部分を透過するシャーカステン光により幻惑が生じ見づらい画像になることがある。これを避けるため、透明支持体としては、JIS-Z8701記載の方法により規定された色度座標上の、A(x=0.2805, y=0.3005)、B(x=0.2820, y=0.2970)、C(x=0.2885, y=0.3015)、D(x=0.2870, y=0.3040)の4点で形成される四角形の領域内に青く着色された合成高分子フィルムを用いることが特に好ましい。また、支持体の感熱記録層を設けない側には、バックコート層を設けてよい。

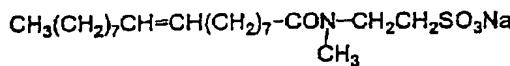
【0121】《感熱記録材料の製造方法》以下、本発明の感熱記録材料の製造方法について説明する。本発明の

感熱記録材料は、支持体の一方の側に、感熱記録層形成用の塗布液を塗布して感熱記録層を形成し、該感熱記録層上に保護層用塗布液を塗布して保護層を形成し、かつ該側とは逆側に、既述のように、バック層用塗布液を塗布して單一若しくは複数層からなるバック層を形成し、さらに必要に応じて、上記一方および他方の側に他の層を形成してなる。尚、上記一方の側における具体的な塗布方法については、バック層を塗布形成する場合と同様の塗布方法が適用できる。また、上記感熱記録層および保護層は同時に形成してもよく、その場合には上記感熱記録層用塗布液と保護層用塗布液とを支持体上に同時に重層塗布することによって形成することができる。

【0122】(サーマルヘッド)本発明の感熱記録材料の記録に用いられるサーマルヘッドは、感熱記録材料に接触する最上層の炭素比率が90%以上となるように既知の製膜装置を用いてグレーブ層上に発熱抵抗体と電極を具備する加熱素子に保護層を設けたものが好ましい。ヘッド保護層は、2層以上でもよいが、少なくとも最上層は炭素比率が90%以上であることが必要である。

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、以下において、「%」は「質量%」を意味する。また、「B C層」は、二層で構成されるバック層のうち上記第1の層(下層)を意味し、「B P C層」は上記第2の層(上層)を意味する。

(保護層用顔料分散液の調製)水110gに、顔料としてステアリン酸処理水酸化アルミニウム(商品名:ハイジライトH42S、昭和電工(株)製)30gを加え3時間攪拌した後、これに分散助剤(商品名:ポイズ532A、花王(株)製)0.8g、10質量%ポリビニルアルコール水溶液(商品名:PVA105、(株)クラレ製)30g、2質量%に調整した下記構造式[100]で表される化合物の水溶液10gを加えサンドミルで分散し、平均粒子径0.30μmの保護層用顔料分散液を得た。尚、「平均粒子径」は、用いる顔料を分散助剤共存下で分散し、その分散直後の顔料分散物に水を加えて0.5質量%に希釈した被検液を、40℃の温水中に投入し光透過率が75±1.0%になるように調整した後、30秒間超音波処理しレーザー回折粒度分布測定装置(商品名:LA700、(株)堀場製作所製)により測定した、全顔料の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒子径を使用し、以下に記載の「平均粒子径」は全て同様の方法により測定した平均粒子径を表す。



[1.00]

【0126】(保護層用塗布液の調製) 下記成分を混合して保護層用塗布液を得た。

| | |
|---|--------|
| ・水 | 6.5 g |
| ・8質量%ポリビニルアルコール水溶液 (商品名: PVA 124C, (株)クラレ製) | 9.0 g |
| ・20.5質量%ステアリン酸亜鉛分散物 (商品名: F-115, 中京油脂(株)製) | 5.5 g |
| ・21.5質量%ステアリン酸アミド化合物 (商品名: G-270, 中京油脂(株)製) | 3.8 g |
| ・18.0質量%ステアリン酸 (商品名: セロゾール920, 中京油脂(株)製) | 2.8 g |
| ・4%ホウ酸水溶液 | 1.0 g |
| ・上記保護層用顔料分散液(18質量%) | 7.0 g |
| ・35質量%シリコーンオイル分散液 (ポリジメチルシロキサン, 商品名: BY22-840, 東レ・ダウコーニング (株)製) | 4.7 g |
| ・10質量%ドデシルベンゼンスルフォン酸Na塩水溶液 | 6.5 g |
| ・ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸のアンモニウム塩 (日本油脂(株)製、ニッサンエレクトールSAL1の75%液) | 3.28 g |
| ・6質量%スチレン-マレイン酸共重合体アンモニウム塩水溶液 (商品名: ポリマロン385, 荒川化学(株)製) | 17.5 g |
| ・20%コロイダルシリカ (商品名: スノーテックス, 日産化学(株)製) | 1.4 g |
| ・10%サーフロンS131S (セイミケミカル(株)製) | 1.6 g |
| ・プライサーフA217 (第一工業製薬(株)製) | 1.1 g |
| ・2%酢酸 | 8 g |

【0127】〔感熱記録層用塗布液の調製〕以下のように、マイクロカプセル液、顔色剤乳化分散物の各液を調製した。

【0128】(マイクロカプセル液Aの調製)発色剤として、下記化合物(構造式[201]～[207]で表される化合物)を下記添加量で酢酸エチル24.3gに添加して70℃に加熱、溶解した後、45℃まで冷却した。これに、カプセル壁材(商品名:タケネートD140N, 武田薬品工業(株)製)13.1g、バーノックD750(大日本インキ工業(株)製)2.3gを加え、混合した。

—添加量—

| | |
|---------------------|--------|
| ・下記構造式[201]で表される化合物 | 11.7 g |
| ・下記構造式[202]で表される化合物 | 1.5 g |
| ・下記構造式[203]で表される化合物 | 2.2 g |
| ・下記構造式[204]で表される化合物 | 5.65 g |
| ・下記構造式[205]で表される化合物 | 1.2 g |
| ・下記構造式[206]で表される化合物 | 1.1 g |
| ・下記構造式[207]で表される化合物 | 0.57 g |

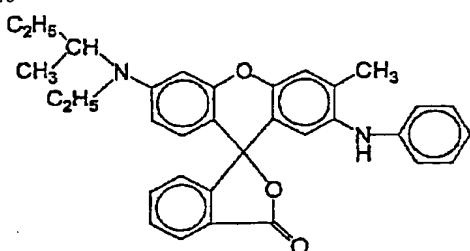
【0131】

【化4】

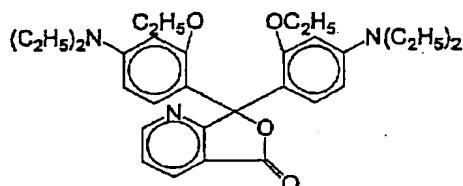
【0129】この溶液を、水16gに8質量%のポリビニルアルコール水溶液(商品名: PVA 217C, (株)クラレ製)4.8gを混合した水相中に加えた後、エースホモジナイザー(日本精機(株)製)を用い回転数15000 rpmで5分間乳化を行った。得られた乳化液に、さらに水110gおよびテトラエチレンペタミン1.0gを添加した後、60℃で4時間カプセル化反応を行い、平均粒子径0.35 μmのマイクロカプセル液A(固形分濃度23%)を調製した。

【0130】

29



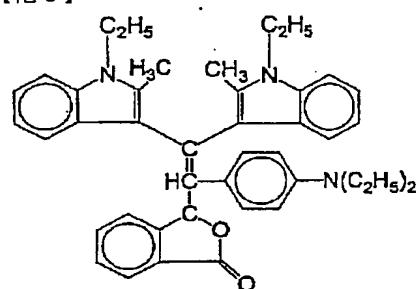
[201]



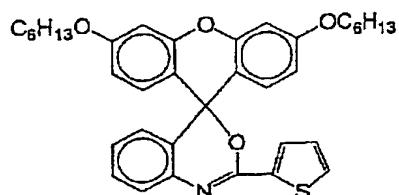
[202]

[0132]

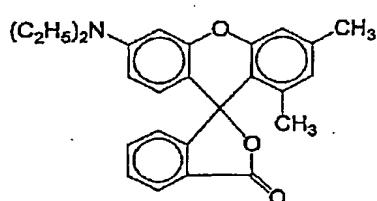
【化5】



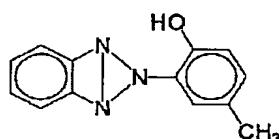
[203]



[206]



[204]



[207]

30 [0134] (マイクロカプセル液Bの調製) 上記化合物（構造式 [201]～[207] で表される化合物）を下記の添加量で酢酸エチル21gに添加し、70℃に加熱、溶解した後、35℃に冷却した。これにn-ブタノール0.5g、タケネートD127N（武田薬品（株）製）14.1g、およびタケネートD110N（武田薬品（株）製）2.5gを加え、35℃のまま40分間保温した。

[0135] この溶液を水16.6gに8質量%のポリビニルアルコール（PVA217C、（株）クラレ製）

40 4.8.1gを混合した水相中に加え、エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用い、15000 rpmで5分間乳化を行なった。得られた乳化液にさらに水11.2gおよびテトラエチレンペタミン0.9gを添加した後、60℃で4時間カプセル化反応を行ない、平均粒子径0.35μmのマイクロカプセル液B（固体分濃度24%）を調製した。

[0136]

[0133]

【化6】

-添加量-

- ・構造式 [201] で表される化合物
- ・構造式 [202] で表される化合物

12.2g

1.6g

31

- 構造式 [203] で表される化合物
- 構造式 [204] で表される化合物
- 構造式 [205] が表される化合物
- 構造式 [206] で表される化合物
- 構造式 [207] が表される化合物

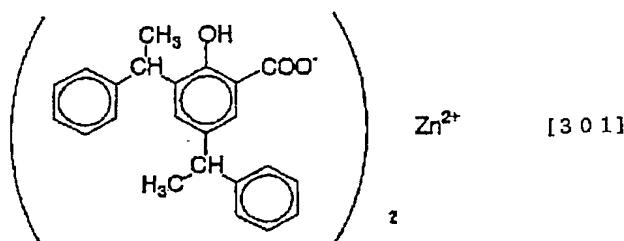
【0137】(顔色剤微乳化分散液の調製) 顔色剤として下記の化合物(構造式 [301] ~ [307] で表される化合物)を下記添加量でトリクレジルフォスフェート 1.0 g、マレイン酸ジエチル 0.5 gと共に、酢酸

- 添加量 -

- 構造式 [301] で表される化合物
- 構造式 [302] で表される化合物
- 構造式 [303] で表される化合物
- 構造式 [304] で表される化合物
- 構造式 [305] で表される化合物
- 構造式 [306] で表される化合物
- 構造式 [307] で表される化合物

【0139】

【化7】

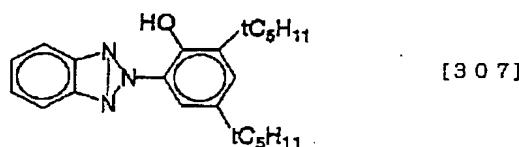
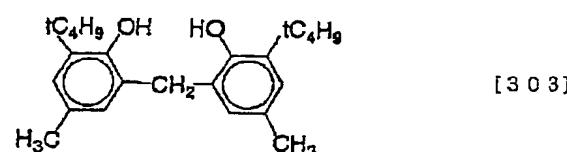
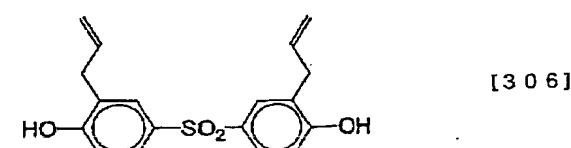
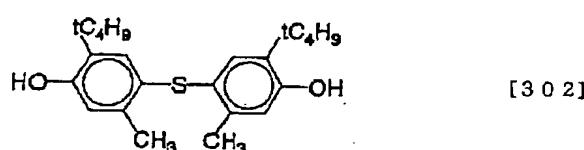
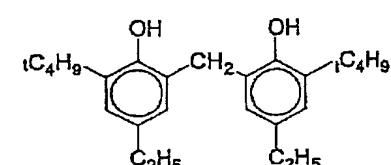
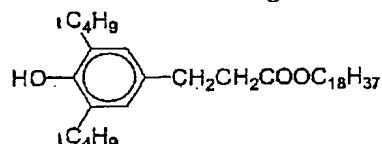


- 2. 4 g
- 3. 3 g
- 1. 5 g
- 0. 2 g
- 0. 5 g

エチル 1.6. 5 g に添加し、70℃に加熱して溶解した。

【0138】

- 6. 7 g
- 8. 0 g
- 5. 8 g
- 1. 5 g
- 2. 2 g
- 0. 8 g
- 4. 3 g



【0140】

【化8】

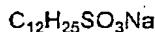
【0141】この溶液を、水 70 g、8質量%ポリビニルアルコール水溶液(PVA217C、(株)クラレ製) 5.7 g、1.5質量%のポリビニルアルコール水溶液(商品名:PVA205C、(株)クラレ製) 2.0 g、

50 下記構造式 [401] で挙げられる化合物および下記構

造式 [402] で表される化合物の 2 質量% 水溶液 1.5 g を混合した水相中に加えた後、エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用いて回転数 10000 rpm で平均粒子径 0.7 μm になるように乳化し、顎色剤乳化分散物（固形分濃度 22%）を得た。

[0 1 4 2]

【化 9】

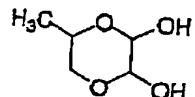


[401]

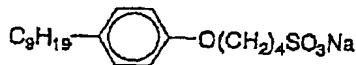
〔0143〕（感熱記録層用塗布液Aの調製）上記で調製したマイクロカプセル液A 12 g、マイクロカプセル液B 2.5 g、顎色剤乳化分散物 50 g および下記構造式〔403〕で表される化合物の 50 質量%水溶液 0.7 g、コロイダルシリカ（スノーテックス 日産化学（株）製）1.8 g を混合して、感熱記録層用塗布液Aを調製した。

[0 1 4 4]

[化 10]



[403]



[402]

- ・上記マイクロカプセルA液
- ・上記マイクロカプセルB液
- ・上記顎色剤乳化分散物
- ・コロイダルシリカ（スノーテックス、日産科学（株）製）
- ・上記構造式〔403〕で表される化合物の5.0質量%水溶

【0146】 [中間層用塗布液Aの調製] 石灰処理ゼラチン1kgに水7848gを加え溶解した後、ジー2-エチルヘキシルスルホコハク酸Na塩（日本油脂（株）製ニッサンラビゾールB90）の5%溶解液（水／メタノール1:1体積混合溶媒）を137g加え、中間層用塗布液Aを調製した。

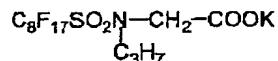
〔0147〕〔感熱記録層用塗布液Cの調製〕6質量%のPVA水溶液(商品名:PVA124C(株)クラレ製)35g、下記構造式〔404〕で表される化合物の2%水溶液2g、マイクロカプセルA0.5gを、5gの水に溶解し、感熱記録層用塗布液Cを調製した。

【0145】〔感熱記録層用塗布液Bの調製〕下記成分を混合し、感熱記録層用塗布液Bを調製した。

2. 3 g
6. 6 g
3 3 g
1. 5 g
0. 4 g

[0148]

【化 1 1】



[404]

【0149】 [バック層用塗布液の調製]

(B C層用塗布液の調製) 下記組成に水を加えて22.82リットルとなるように調製した。

—組成—

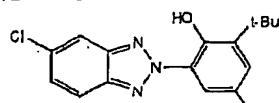
- ・石灰処理ゼラチン 1000 g
- ・球形 PMMA マット剤 12 質量% を含むゼラチン分散物 334 g
(平均粒子径 5.7 μ m)
- ・下記の化合物 (構造式 [501] ~ [505] で表わされる化合物) を以下の含有率で含む紫外線吸収剤の混合物 151.7 g

〔乳化物中の各紫外線吸収剤の含有量〕

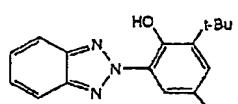
| | |
|---|---------|
| 下記構造式 [501] で表される化合物 | 14.9 g |
| 下記構造式 [502] で表される化合物 | 12.7 g |
| 下記構造式 [503] で表される化合物 | 14.9 g |
| 下記構造式 [504] で表される化合物 | 21.1 g |
| 下記構造式 [505] で表される化合物 | 44.5 g |
| ・ 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン | 1.72 g |
| ・ ポリ (p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム) (分子量約40万) | 22.5 g |
| ・ 下記構造式 [506] で表わされる化合物 | 8.45 g |
| ・ ポリエチルアクリレートのラテックス 20%溶液 | 3219 ml |
| ・ N, N-エチレンービス (ビニルスルホニルアセトアミド) | 75.0 g |
| ・ 1, 3-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) プロパン | 25.0 g |

[0 1 5 0]

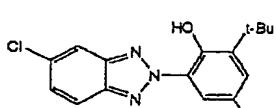
[化 1 2]



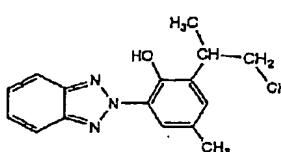
[501]



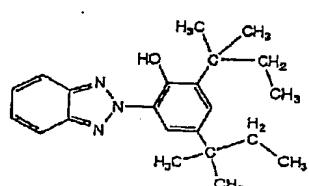
[502]



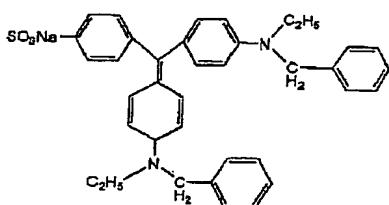
[503]



[504]



[505]



[506]

【0151】(BPC層(バック保護層)用塗布液の調製)石灰処理ゼラチンを1000g、平均粒子径0.70μmの球形PMMAマット剤15質量%を含むゼラチン分散物を1038g、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンを2.09g、p-t-オクチルフェノキシポリオキシエチレン-エチルスルホン酸ナトリウムを9.53g、ポリアクリル酸ナトリウム(分子量約10万)を57.9g、ポリ-p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム(分子量約40万)を22.5g、N-プロピル-N-ポリオキシエチレン-パフルオロオクタシスルホン酸アミドペチルスルホン酸ナトリウムを0.37g、ヘキサデシルオキシノニル(エチレンオキシ)-エタノールを8.97g、1N-水酸化ナトリウム水溶液を28.1g、N,N-エチレン-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)を18.0g、1,3-(ビニルスルホニルアセトアミド)プロパンを6.0g、を混合した後水を加えて全量を24.39リットルとなるよう調製した。

〔0152〕(バック層の形成)上記のBC層用塗布液およびBPC層用塗布液をJIS-Z8701記載の方法により規定された色度座標でx=0.2850, y=0.2995に青色染色した透明PET支持体(厚さ175μm)上に、支持体に近い側からBC層用塗布液、BPC層用塗布液の順でそれぞれ塗布量が47.4m¹/m²、13.4m¹/m²となるように、スライドビード方式により同時重層塗布、乾燥しバック層を形成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布スピードは160m/m in.とし、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて徐電した。引き続くチリングゾーンにおいて、乾球温度10~20℃の風で塗布液を冷却した後、無接触で搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置により、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。

【0153】〔感熱記録材料の作製〕上記のBC層を塗設した支持体のBC層とは反対の面に、支持体に近い側

20 から感熱記録層用塗布液A、感熱記録層用塗布液B、中間層用塗液A、感熱記録層用塗布液Cおよび、保護層用塗布液の順で、それぞれ塗布量が 5.0 m l/m^2 、 2.0 m l/m^2 、 1.8 m l/m^2 、 2.5 m l/m^2 、 2.5 m l/m^2 になるように、スライドビード方式により同時重層塗布・乾燥し、支持体から感熱記録層A、感熱記録層B、中間層A、感熱記録層Cおよび保護層を有する本発明の透明な感熱記録材料を得た。塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布スピードは 1.60 m/m i n 。とし、コーティングダイ先端と支持体との間隙を 0.1 30 mm とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $1.96\sim 8.82\text{ Pa}$ 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて徐電した。引き続く第1乾燥ゾーンにおいて、乾球温度 $40\sim 60^\circ\text{C}$ ・露点 0°C 、膜面風速 5 m/sec 以下の風で初期乾燥を行った後、無接触で搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置により、乾球温度 $23\sim 45^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $20\sim 70\% \text{ RH}$ 、膜面風速 $1.5\sim 2.5\text{ m/sec}$ の乾燥風で、膜面温度を $18\sim 23^\circ\text{C}$ に調節して乾燥させた。保護層の固形分中、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム塩の含有量は40 7.2%である。

【0154】得られた感熱記録材料について以下のような評価を行った。結果を表1に示す。

〔0155〕《評讐》

(光沢性の評価) 得られた感熱記録材料のバック面表面 (B P C層表面) の光沢性を下記の基準に従って評価した。尚、バック面表面の可視光全反射率は、デジタル変角光沢度計 (スガ試験機 (株) 製、for 60°) を用いて入射角および反射角を 60° に設定し測定した。

—基準—

50 ○：光沢が少なく視認性に優れており、目への負担が少

なかった。

△：反射光がやや強く、長時間の視認により多少目への負担があった。

×：光沢が強く、視認性に劣り、目への負担が大きかった。

【0156】（静摩擦係数および動摩擦係数の測定）JIS-P8147の傾斜法に従って、得られた感熱記録材料のバック面（BPC面）の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。測定条件は次の通りである。

測定条件：水平方法により、23℃・相対湿度60%で24時間調湿したサンプルを同じ部屋で、6.3cm×6.3cmの大きさに裁断し、縦横を同じ向きで表（感熱記録層側）と裏（バック層側）とを組合せて、加重50gをかけ、移動速度24.5cm/minで移動させて測定した。

測定装置：HEIDON社製 Peeling/Slipping/Scratching TESTER HEIDON-14

【0157】（搬送性の評価）得られた感熱記録材料を縦43cm・横35.4cmに裁断しサンプルを作製した。該サンプルを印画機（FUJIFILM社製、DRYPIX-300D）を用いて、23℃・相対湿度45%の下で、OD=3.0の濃度で連続して100枚印画し、下記の基準に従って感熱記録材料の搬送性を評価した。

—基準—

○：印画時の音が小さく、フィルムに傷がつかず、ひつかりがなく滑らかに搬送された。

×：印画時の音、フィルムの傷、ひつかり等の搬送上のトラブルが発生した。

【0158】（取り扱い性の評価）各感熱記録材料の感熱記録層が設けられた側（表側）とバック層が設けられた側（裏側）とが接するように重ね、下記の基準に従って印画後の感熱記録材料を100枚重ねた時の滑り具合（取り扱い性）を評価した。

—基準—

○：100枚重ねたまま机の上に置いてもばらつきがなかった。

×：100枚重ねたままで机の上に置くとばらつきが大きく、重ねておくことができなかった。

【0159】【実施例2】実施例1において、BC層に添加する平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物の添加量を、「334g」から「167g」に変更した以外は実施例1と同様にして実施例2の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0160】【実施例3】実施例1において、BC層に添加する平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物の添加量を、「334g」から「67g」に変更した以外は実施例1と同様にして実施例3の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0161】【実施例4】実施例1において、BPC層に添加する平均粒子径0.70μmの球形PMMAマット剤15質量%を含むゼラチン分散物の添加量を、「1038g」から「519g」に変更した以外は実施例1と同様にして実施例4の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0162】【実施例5】実施例1において、BPC層に添加する平均粒子径0.70μmの球形PMMAマット剤15質量%を含むゼラチン分散物の添加量を、「1038g」から「2076g」に変更した以外は実施例1と同様にして実施例5の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0163】【実施例6】実施例1において、BPC層に添加する平均粒子径0.70μmの球形PMMAマット剤15質量%を含むゼラチン分散物の添加量を、「1038g」から「4152g」に変更した以外は実施例1と同様にして実施例6の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0164】【実施例7】実施例1において、BPC層に、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物を「1038g」添加し、BC層に平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物を添加しなかった以外は実施例1と同様にして実施例7の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0165】【実施例8】実施例1において、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物をBPC層に「346g」添加した以外は実施例1と同様にして実施例8の感熱記録材料を作製し、実施例8と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0166】【比較例1】実施例1において、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物をBC層に添加しなかった以外は実施例1と同様にして比較例1の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0167】【比較例2】実施例1において、平均粒子径0.70μmの球形PMMAマット剤15質量%を含むゼラチン分散物をBPC層に添加しない以外は実施例1と同様にして比較例2の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【0168】【比較例3】実施例1において、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤12質量%を含むゼラチン分散物および平均粒子径0.70μmの球形PMMAマット剤15質量%を含むゼラチン分散物を、BC層およびBPC層に添加しない以外は実施例1と同様にして比較例3の感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価をおこなった。結果を表1に示す。

【表1】

| | 反射率(%) | 光沢性 | 静摩擦係数 | 動摩擦係数 | 搬送性 | 取り扱い性 |
|-------|--------|-----|-------|-------|-----|-------|
| 実施例 1 | 40.7 | ○ | 0.55 | 0.35 | ○ | ○ |
| 実施例 2 | 44.0 | ○ | 0.74 | 0.39 | ○ | ○ |
| 実施例 3 | 50.6 | △ | 0.89 | 0.46 | ○ | ○ |
| 実施例 4 | 56.3 | △ | 0.63 | 0.35 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 27.0 | ○ | 0.59 | 0.33 | ○ | ○ |
| 実施例 6 | 12.1 | ○ | 0.56 | 0.33 | ○ | ○ |
| 実施例 7 | 23.2 | ○ | 0.45 | 0.27 | ○ | ○ |
| 実施例 8 | 32.1 | ○ | 0.51 | 0.30 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | 73.4 | × | 1.02 | 0.60 | × | × |
| 比較例 2 | 78.3 | × | 0.87 | 0.54 | × | × |
| 比較例 3 | 94.0 | × | 1.09 | 0.67 | × | × |

【0170】表1から、実施例1～7の感熱記録材料は、光沢性が低いため、視認性に優れ、目への負担が少なく、さらに、搬送性および取り扱い性に優れていることがわかる。これに対し、比較例1～3の感熱記録材料は、光沢性が強く、視認性に劣り、目への負担が大き

く、さらに搬送性、取り扱い性にも劣ることがわかる。

【0171】

【発明の効果】本発明によると、表面光沢が少なく、取り扱い性および搬送性に優れる感熱記録材料を提供することができる。